

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063278 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/00, C08G 63/91
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000059
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-5007 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丹 淳二 (TAN, Junji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 武藤 泰弘 (MUTOU, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 太田 誠治 (OTA, Seiji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 規則4.17に規定する申立て:
— USのための発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物

(57) Abstract: A polyester resin composition containing an oxycarboxylic acid as a constituent unit, wherein an oxycarboxylic acid unit having five or less carbon atoms accounts for 2 to 75 mole % relative to 100 mole % of the total thereof, and the formula: $0.03 < S_{AA}/S_{BB} < 30$ is satisfied where S_{AA} represents the mole ratio of the oxycarboxylic acid unit having two oxycarboxylic acid units as both units adjacent thereto and S_{BB} represents the mole ratio of the oxycarboxylic acid unit having one or no oxycarboxylic acid unit as the unit adjacent thereto. The polyester resin composition exhibits improved gas-barrier properties while retaining excellent mechanical properties and color, in particular, transparency and thermal resistance, comparable to those of a crystalline polyester.

(57) 要約: 本発明は結晶性ポリエステルなみの優れた機械物性や色相、特に透明性および耐熱性を保持しながら、ガスバリア性を改質したポリエステル樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明のポリエステル組成物はオキシカルボン酸を単位として含み、その全構成単位を100モル%とするととき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位が2~75モル%含まれ、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率を S_{AA} とし、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でない単位のモル比率を S_{BB} とするととき、 $0.03 < S_{AA}/S_{BB} < 30$ である。

WO 2004/063278 A1

明 細 書

ポリエステル樹脂組成物

5

技術分野

本発明は、オキシカルボン酸を含む特定のポリエステル樹脂組成物に関する。更に詳しくは、含まれるオキシカルボン酸単位が隣接する単位との結合において特定の関係にあり、ガスバリア性、機械物性、透明性、色相、耐熱性などにすぐれたオキシカルボン酸を含むポリエステル樹脂組成物に関する。

10

背景技術

15

食品包装等に高分子材料を用いる場合、内容物の変質を防ぐためガス透過性が低いことが望まれている。ポリエステル樹脂のうちでは、ポリエチレンテレフタレートが成形性、機械物性、ガスバリア性のバランスが優れるため、各種の飲料容器などの食品包装材料に使用される例が多かった。しかしながら、特に長期保存性が求められる食品包装に対しては、ポリエチレンテレフタレート樹脂をもってしてもガスバリア性が必ずしも十分であるとはいえなかった。

20

それを改良するために、オキシカルボン酸を共重合したポリエステル、例えばポリグリコール酸を利用した検討もなされてきた。米国特許 4 5 6 5 8 5 1 号には、ポリエチレンテレフタレートへのポリグリコール酸のブレンドによるガスバリア性の改良が開示されている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートとポリグリコール酸は混和性が悪いため、透明な樹脂組成物を得るのは難しく、外観が良好な包装材料を得るのは難しいという問題点も有している。

25

また、特公平 7-21107 号では、オキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を共重合したポリエステルとポリエチレンテレフタレート成分とをブレンドして用いているが、このオキシカルボン酸を含むポリエチレンイソフタレートはオキシカルボン酸を十分に多くは含んでおらず、樹脂組成物のガスバリア性の改良は不十分である。

さらに特開昭 59-215319 号にはオキシカルボン酸を共重合したポリエチレンテレフタレートが開示されている。このポリエステルはポリエチレンテレフタレートに対してガスバリア性を改良するが、製造するには高温減圧下での長時間の重縮合が必要となり、オキシカルボン酸を高濃度共重合するのが困難であるだけでなく、色相が悪化し、耐熱性が低下する問題がある。

本発明の目的は、結晶性ポリエステルなみの優れた機械物性や色相、特に透明性および耐熱性を保持しながら、ガスバリア性を改質したポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明は、オキシカルボン酸を単位として含む共重合ポリエステルを含む組成物であって、組成物に含まれる全構成単位を 100 モル% とするとき、炭素数 5 以下のオキシカルボン酸単位が 2~75 モル% 含まれ、かつ含有される全オキシカルボン酸単位のうち、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率を S_{AA} とし、その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカルボン酸単位のモル比率を S_{BB} とするとき、

$$0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 30$$

であるポリエステル樹脂組成物を提供する。

前記ポリエステル樹脂組成物の好ましい態様としては、(A) オキシ

カルボン酸を含む共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸
1～50重量部、(B)結晶性ポリエステル(但し(A)とは同一では
ない) 99～50重量部を熔融混合して得られる共重合ポリエステ
ルであって、含有される全オキシカルボン酸単位に対して、両隣接単
5 位が共にオキシカルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比
率を S_{AA} 、両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカ
ルボン酸単位のモル比率を S_{BB} とするとき、
 $0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 30$ を満たすポリエステル樹脂組成物で
ある。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のポリエステル樹脂組成物について、具体的に説明する。

本発明は、オキシカルボン酸を単位として含む共重合ポリエステル
であって、その全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下
15 のオキシカルボン酸単位が2～75モル%含まれ、かつ含有される全
オキシカルボン酸単位のうち、その両隣接単位が共にオキシカルボン
酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率を S_{AA} とし、その両
隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカルボン酸単位の
モル比率を S_{BB} とするとき、 $0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 30$ であ
20 るポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

S_{AA} / S_{BB} は全オキシカルボン酸単位の内、連鎖したオキシカ
ルボン酸ブロックと孤立したオキシカルボン酸単位との割合を示す指
標である。 S_{AA} / S_{BB} は、好ましくは $0.03 < S_{AA} / S_{BB}$
 < 30 の範囲にあること、さらに好ましくは $0.3 < S_{AA} / S_{BB}$
25 < 25 の範囲にあることが望ましい。 S_{AA} / S_{BB} がこのような範
围にあるポリエステル樹脂組成物は、ガスバリア性が良好で、耐熱性

が高く、透明性が良好である。

本発明の S_{AA} / S_{BB} は、次の方法により求めることができる。
まずポリエステル樹脂組成物をそのまま、あるいはモノマー単位に加
水分解した後に、NMRなどの方法により含有されるモノマー単位を
5 決定する。さらにポリエステル樹脂組成物のNMRにおいて、各構成
単位シグナルの化学シフトがその結合パターン、すなわち隣接するモ
ノマー単位によって異なることを利用して、各結合パターンの存在比
を、シグナル強度比より求めることができる。

本発明の炭素数5以下のオキシカルボン酸としては、グリコール酸、
10 4-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、5-ヒドロキ
シ-n-吉草酸、3-ヒドロキシプロピオン酸などを例示することが
できる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用しても良
い。更にその一部に乳酸を用いても良い。中でもグリコール酸、3-
ヒドロキシプロピオン酸などが好ましく、特にグリコール酸が好まし
15 い。

ここで用いるオキシカルボン酸としては、オキシカルボン酸の単量
体でも、環状単量体でも、または環状ないし鎖状の多量体でもかまわ
ない。多量体の具体例としては、グリコライド、ラクタイドや各種ラ
クトン類が挙げられる。

20 炭素数5以下のオキシカルボン酸単位は、2～75モル%含まれて
いる好ましく、さらに好ましくは5～25モル%含まれていることが
望ましい。

前記した本発明のポリエステル樹脂組成物は、例えば(A)オキシ
カルボン酸を含む共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸
25 1～50重量部、好ましくは、3～45重量部、更に好ましくは5～
40重量部と、(B)結晶性ポリエステル(但し(A)とは同一ではな

い) 99～50重量部、好ましくは97～55重量部、更に好ましくは95～60重量部を、所定の S_{AA}/S_{BB} 値になるように熔融混合して得ることができる。

このような方法によって得られる本発明のポリエステル樹脂組成物
5 について、さらに詳しく説明する。

(A) オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸

オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸
10 は、その全構成単位を100モル%とするとき、オキシカルボン酸単位を45～100モル%含み、好ましくは50～99モル%、更に好ましくは60～98モル%含む。残部はジカルボン酸とジオールから構成される。ジカルボン酸としては芳香族ジカルボン酸が、ジオールとしては炭素数4以下のジオールが、それぞれ好ましく用いられる。

15 使用されるオキシカルボン酸としては、前記に例示したものが好ましく用いられる。

使用される芳香族ジカルボン酸としては、炭素数8～14の芳香族ジカルボンが挙げられる。具体的にはイソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホンビス安息香酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-スルフィドビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸などが例示される。中でもイソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸を使用することが好ましい。これらの芳香族ジカルボン酸は単独で使用
20 しても、2種以上を混合して使用しても良い。

使用される炭素数4以下のジオールとしては、エチレングリコール、

ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールが例示される。中でもエチレングリコールを使用することが好ましい。これらの炭素数4以下のジオールは単独で使用しても、2種以上を混合して使用しても良い。

- 5 全構成単位を100モル%とするとき、本発明のオキシカルボン酸共重合ポリエステルは、上述のオキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位、炭素数4以下のジオール単位を合計で、好ましくは95モル%以上、より好ましくは97モル%以上、更に好ましくは99モル%以上含有することが好ましい。これらの単位以外にも、組成が範囲を外れない限り、下記に挙げた単位を含むことができる。

- 含有してもよいジカルボン酸の単位としては、具体的に、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸
- 15 が、また、含有してもよいジオール類の単位としては、具体的に、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ドデカメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、シクロ
- 20 ヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノール類、
- 25 ハイドロキノン、レゾルシンなどの芳香族基を含むジオール類が挙げられる。

上述したオキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、ジオールの各単位以外にも、必要に応じてエステル形成能を有する官能数3以上のモノマー単位を0.001~2モル%含有してもよく、より好ましくは0.01~0.4モル%含有してもよい。

- 5 官能数3以上のモノマー単位としては、3以上のカルボキシル基を有する多官能カルボン酸類、または3以上のヒドロキシル基を有する多官能アルコール類から導かれる単位、3以上のカルボキシル基およびヒドロキシル基を有する多官能ヒドロキシ酸類から導かれる単位が挙げられる。
- 10 これらの中では、特に3以上のヒドロキシル基を有する多官能アルコール類から導かれる単位を含有するのが好ましい。具体的には、グリセリン、ジグリセリン、(トリスヒドロキシメチル)メタン、1, 1, 1-(トリスヒドロキシメチル)エタン、1, 1, 1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリ
- 15 トールや、ソルビトール、グルコース、ラクトース、ガラクトース、フルクトース、サッカロースなどの糖類、1, 3, 5-トリスヒドロキシエトキシイソシアヌレートなどの窒素含有多価アルコールから導かれる単位が挙げられる。

- 中でも、グリセリン、1, 1, 1-(トリスヒドロキシメチル)エ
- 20 タン、1, 1, 1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールから導かれる単位から選ばれるのがより好ましい。

- 本発明における(A)オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸の還元粘度(IV)は、通常0.3~2.5、
- 25 好ましくは0.4~2.0、更に好ましくは0.5~1.5である。

上記ポリエステルのガラス転移温度は、通常20℃~90℃、好ま

しくは 25℃～80℃、更に好ましくは 30℃～70℃であることが望ましい。

本発明の (A) オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸は、ガスバリア性、透明性、機械特性が良好である限りどのような公知の方法で製造された物であってもよい。

例えば、オキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、炭素数 4 以下のジオールとをエステル化し、さらに熔融重縮合させてもよく、オキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、炭素数 4 以下のジオールとをエステル交換させ、さらに熔融重縮合させてもよく、オキシカルボン酸の環状多量体を開環して重合してもよく、さらに得られたこれら方法で得られたポリエステルを固相重合してもよい。これらの中では、様々な成分を共重合することが出来る点で、熔融重縮合による製造方法が好ましい。

以下に、オキシカルボン酸共重合ポリエステル類の製造方法として、エステル化またはエステル交換を行うことで低重合体を製造し、その低重合体を熔融重縮合、さらに固相重合により高分子量化することで製造する方法を示す。

オキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、及び炭素数 4 以下のジオールをエステル化する方法としては、所定のオキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、エチレングリコールを同時にあるいは逐次的に、好ましくは 130～220℃の温度で加圧あるいは常圧にて、直接エステル化する方法が挙げられる。

尚、ここで用いるオキシカルボン酸としては、オキシカルボン酸でも、オキシカルボン酸の環状単量体でも環状多量体、または鎖状多量体でもかまわない。多量体の具体例としては、グリコライド、ラクタイドや各種ラクトン類が挙げられる。

上記の反応を行う際には、ジカルボン酸原料合計 1 モルに対して、ジオール原料 1.01～3.5 モル、好ましくは 1.1～3.0 モル、オキシカルボン酸原料を 1.35 モル～1.98 モル、好ましくは 3 モル～9.8 モルの割合で仕込み、反応させるのが好ましい。

- 5 上記のエステル化反応は、全く触媒を添加しなくてもよいし、濃硫酸や p-トルエンスルホン酸などの酸や金属錯体などの触媒の存在下行っても良いが、無触媒で行うのが好ましい。

- また、オキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、及び炭素数 4 以下のジオールをエステル交換させる方法としては、所
10 定量のオキシカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸エステル、炭素数 4 以下のジオールとを、130～220℃の温度で常圧下に、低級モノアルコールを留出しながらエステル交換を行う方法が挙げられる。

- 上記の反応は、ジカルボン酸原料合計 1 モルに対して、ジオール原料
15 1.01～4 モル、好ましくは 1.2～3.2 モル、オキシカルボン酸エステル原料を 1.35 モル～1.98 モル、好ましくは 3 モル～9.8 モルの割合で仕込み、反応させるのが好ましい。

上記のエステル交換反応は、通常、各種の酢酸マンガンの酢酸亜鉛などの金属錯体の存在下に行われる。

- 20 次いで、上記のような方法で得た低重合体を、重合触媒と安定剤の存在下に、150℃～250℃の温度範囲、好ましくは 190～230℃の温度範囲で、10 Torr 以下好ましくは 2 Torr 以下の減圧条件にて攪拌を加えながら炭素数 4 以下のジオールなどのジオール、オキシカルボン酸を主体とする成分を溜出しながら 1 時間～24 時間、好ま
25 ししくは 2 時間～12 時間、熔融重縮合を行うことで所定のポリエステル樹脂を製造することができる。

また、ここで用いる重合触媒としては、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウムなどのアルカリ土類金属や、アルミニウム、亜鉛、スズ、チタン、銅、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、ゲルマニウム、鉄、アンチモン、バナジウム、などの金属の有機錯体、酸化物、
5 単体を用いることができるが、特に、亜鉛、スズ、チタン、コバルト、ゲルマニウム、アンチモンなどの遷移金属の有機錯体あるいは、酸化物が好ましく、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。

さらに、これらの反応は、各種安定剤や着色防止剤、加水分解抑制剤の存在下で行っても構わない。安定剤や着色防止剤としては、リン
10 化合物や、ヒンダードフェノール化合物などが例示される。

これらの中では、特にリン化合物を含有するのが好ましい。リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸などの無機リン化合物、トリメチルリン酸やジフェニルリン酸などのリン酸エステル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス（2,4 ジ-*t*-ブチルフェニル）ホス
15 ファイトなどの亜リン酸エステル化合物などがあげられる。

このように150℃～250℃の温度範囲、好ましくは190℃～230℃以下の低温で熔融重縮合を行うと、少量のオリゴマーしか溜出しないため効率よく重合でき、分子量も十分に高いポリエステル樹脂が得られる。

20 また、さらに、得られたオキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸が結晶性を有する場合には、固相重合することもできる。固相重合する方法としては、公知の方法を採用することができ、例えば、減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下で、80～融解ピーク温度以下30℃の温度下に1～300分保つことにより予備結
25 晶化を行った後、130～融解ピーク温度以下10℃の温度下に1～100時間保ち固相重合を行うことで、高分子量のポリエステル樹脂

を製造することができる。

(B) 結晶性ポリエステル

本発明の結晶性ポリエステル (B) (但し、(A) と同一ではない)

5 は、ジカルボン酸とジオールを共重合することで得られ、具体的には
ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポ
リブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポ
リエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリトリメチレン-2, 6-ナ
フタレート、ポリブチレン-2, 6-ナフタレート、ポリヘキサメチ
10 レン-2, 6-ナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリト
リメチレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリヘキ
サメチレンイソフタレート、ポリ1, 4-シクロヘキサンジメタノー
ルテレフタレート、ポリブチレンアジペートテレフタレートの芳香族
結晶性ポリエステルや、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリ
15 エチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンアジペ
ートサクシネートなどの脂肪族結晶性ポリエステルが挙げられる。

芳香族結晶性ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、
ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポ
リエチレンイソフタレートなどのポリアルキレンフタレートを特に好
20 ましく用いることができる。またポリエチレン-2, 6-ナフタレー
トも好ましく用いることができる。

脂肪族結晶性ポリエステルとしては、ポリ乳酸が好ましい。ポリ乳
酸は、乳酸-オキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪族多価アルコー
ル-脂肪族多塩基酸共重合体などのコポリ乳酸、及び、ポリ乳酸及び
25 乳酸-オキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪族多価アルコール-脂
肪族多塩基酸共重合体が含まれる。ポリ乳酸の原料としては、乳酸

類及びオキシカルボン酸類、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多塩基酸類などが用いられる。乳酸類の具体例としては、例えば、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状2量体であるラクタイドを挙げることができる。

- 5 上記の芳香族および脂肪族結晶性ポリエステル（B）は、結晶性が損なわれない限り他の芳香族および脂肪族ジカルボン酸単位やジオール単位を共重合していても構わない。また少量の三官能モノマー、すなわちヒドロキシル基やカルボキシル基を3以上有する単位を共重合していても構わない。
- 10 含有してもよいジカルボン酸の単位としては、具体的に、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホンビス安息香酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-スルフィドビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が挙げられる。
- 15 含有してもよいジオール類としては、具体的に、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ドデカメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール、1,3-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1,2-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、
- 20 1,4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ビス[4-（2-
- 25

ヒドロキシエトキシ) フェニル]スルホン、2, 2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン、ビスフェノール類、ハイドロキノン、レゾルシンなどの芳香族基を含むジオール類が挙げられる。

上記のような結晶性ポリエステル(B)は単独で用いてもよいし、
5 複数種類用いるのも構わない。また、これら上記に示される結晶性ポリエステル(B)は、通常のポリエステル樹脂を製造するのに一般的に採用されているいずれの方法に準じて製造されたものであっても良く、例えば、熔融重縮合により製造されたものでよい。さらに、上記の結晶性ポリエステル(B)は、固相重合されたものであってもよい。

10 また、上記結晶性ポリエステル(B)の25℃のテトラクロロエタン/フェノール=1/1混合溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.4 dl/g以上であることが好ましく、0.5~2.0 dl/gであることがより好ましい。

なお、本発明においてポリエステル(B)の結晶性は、DSC(示
15 差走査熱量計)で融解ピークが観測されるか否かにより判断される。ここで、DSCの融解ピークは、常圧の窒素あるいはヘリウム気流下で、樹脂組成物を熔融成形加工可能な温度で一度、熔融させた後、-10℃/分程度の冷却速度で室温まで急冷し固化させた後、再度熔融
20 ピーク温度は50~300℃の範囲にあることが好ましい。また、測定したピークの面積から融解熱が求められるが、その融解熱 ΔH_{fb} は1(J/g)以上であることが好ましく、10(J/g)以上であることがより好ましい。

さらに、上記のような結晶性ポリエステルとしては、一度使用され
25 た後に分別回収されたポリエステル、特に回収されたポリエチレンテレフタレート樹脂も好適に用いることができる。

ポリエステル樹脂組成物

本発明のポリエステル樹脂組成物は、(A) オキシカルボン酸を含む共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸 1～50重量部、
5 好ましくは、3～45重量部、更に好ましくは5～40重量部と、(B) 結晶性ポリエステル（但し (A) とは同一ではない） 99～50重量部、好ましくは97～55重量部、更に好ましくは95～60重量部を、所定の S_{AA} / S_{BB} 値になるように熔融混合して得ることができる。

- 10 ポリエステル樹脂組成物のガスバリア性は、含有するオキシカルボン酸の量が増えるほど改良される傾向にあるが、本発明の好ましい態様では、(A) オキシカルボン酸を含む共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸はオキシカルボン酸を45モル%～100モル%の高濃度共重合しているため、(A) を (B) に少量添加するだけで高い
15 ガスバリア性を発現させることができる。つまり、(B) 結晶性ポリエステルのガスバリア性を改良させるために、本発明の範囲から外れたオキシカルボン酸を低濃度共重合したポリエステルの添加するのに比べ、本発明のオキシカルボン酸を高濃度共重合したポリエステル (A) を添加した方が、少量の添加量で済むため、(B) 結晶性ポリエステルの本来持つ耐熱性、成形性、機械的強度といった特徴を損なうことなくガスバリア性を改良することができる。

- 本発明の S_{AA} / S_{BB} の算出方法を (A) グリコール酸単位（以下GAと略す）、イソフタル酸単位（以下IA）およびエチレングリコール単位（以下EG）から構成されるポリエステル樹脂と、(B) テレフタル酸単位（以下TA）およびエチレングリコール単位（以下EG）
25 から構成されるポリエチレンテレフタレートから得られるポリエステ

ル樹脂組成物を例として以下に具体的に説明する。

この樹脂組成物において、GAは水酸基側がGAまたはIAまたはTAと、カルボキシル基側はGAまたはEGと結合できる。¹³ C-NMRでGAのメチン炭素のシグナルに注目すると、隣接基の違いによりそのシグナルは①GA—GA—GA、②EG—GA—GA、③GA—GA—IAおよびGA—GA—TA、④EG—GA—IAおよびEG—GA—TAの計4種類に分裂する。このシグナル強度比は隣接基の異なるGA単位のモル存在比率と対応しており、それぞれS₁、S₂、S₃、S₄で表すこととする。即ち、全GA単位に対して、GA単位の両隣接単位がともにGA単位である割合がS₁、GA単位の両隣接単位がともにGA酸単位でない割合がS₄であるから、S_{AA} = S₁、S_{BB} = S₄である。

オキシカルボン酸単位単位がグリコール酸以外であっても、同様にしてS_{AA}/S_{BB}値を算出することができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、その炭酸ガス透過係数P_cが、下記式1を満たすことが好ましい。

$$P_c < (P_b + P_a \cdot F) / (1 + F) \quad (\text{式1})$$

ここで、P_a、P_bは、それぞれオキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸(A)、および結晶性ポリエステル(B)の炭酸ガス透過係数を表し、Fは下記式2で表され、式2中のφ_aは(A)ポリエステルの体積分率を示す。

$$F = 3 \phi_a \cdot P_b / (1 - \phi_a) (2 P_b + P_a) \quad (\text{式2})$$

(式1)の右辺は、マトリックス相の(B)成分中に球状の(A)成分が分散している2成分系モデルのガス透過係数を数値的に求める式[Maxwell式: L.M. Robeson, et al., Die Angew. Makromol. Chem. 29/30, 47(1973)]である。本発明の範囲にあるポリエステル樹脂組成

物のガス透過係数 P_c は、Maxwell の式から予測される値に比べ小さいことから、(B) と (A) が適度にエステル交換しブロック共重合体の形を取っていることにより、ガスバリア性が単なる混合体に比べて向上していると考えられる。

- 5 尚、本発明のポリエステル樹脂組成物の炭酸ガス透過係数は、十分に減圧乾燥したポリエステル樹脂組成物を 2 枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの上に所定量をはさみ、280℃で溶融させ、10 MPa で 1 分間圧縮したのち、0℃の温度に設定した圧縮成形機で再び 10 MPa で圧縮冷却して得た 50～100 μm の厚みをもつプレスフィルムに対して、測定ガスに常圧の炭酸ガスを用いて、気体透過性試験機、例えばジーエルサイエンス社製 GPM-250 装置を用いて 25℃で測定した値である。

- 15 また、本発明のポリエステル樹脂組成物のヘイズは 20 以下であることが好ましく、5 以下であることがより好ましく、色相 b 値は 15 以下であることが好ましく、10 以下であることがより好ましい。

- 20 尚、本発明のポリエステル樹脂組成物のヘイズは、十分に減圧乾燥したポリエステル樹脂組成物を 2 枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの上に所定量をはさみ、280℃で溶融させ、10 MPa で 1 分間圧縮したのち、0℃の温度に設定した圧縮成形機で再び 10 MPa で圧縮冷却して得た約 200 μm の厚みをもつプレスシートを JIS K-7105 に準拠して測定した値である。また、色相 b 値については、上記の厚さ約 200 μm のシートを厚さ 2 mm のテフロン（登録商標）シートの上に固定した状態で得られる反射スペクトルから求められる色相を、色相計、例えば、ミノルタカメラ社製分光測色計 CM-1000 型を用いて測定した値である。
- 25

ポリエステル樹脂組成物の製造

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）と結晶性ポリエステル（B）とを熔融混合して得るのが好ましい。または、熔融混合後さらに固相重合を行って得るのが好ましい。

熔融混合を行う温度は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）の流動温度以上、かつ結晶性ポリエステル（A）の融点以上の温度であればどの温度でも構わないが、180～300℃の温度範囲、好ましくは220～290℃の温度範囲であることが望ましい。また、熔融混合を行う時間は、30秒～4時間の間が好ましく、1分～2時間の間がより好ましい。

この熔融混合を行う装置としては、一軸押出機、二軸押出機、プラストミル、ニーダーあるいは、攪拌装置、減圧装置の付いた反応器などが挙げられる。また、この熔融混合は不活性気体雰囲気下および／または減圧下で行われるのが望ましい。

この中でも、フィード量を自在に変化させることができる装置を有する二軸押出機で行うのが好ましい。このような装置を用いるとフィード量を加減することにより、ポリエステル樹脂組成物の熔融混合の時間をコントロールすることが可能であり、容易に最適な S_{AA}/S_{BB} のポリエステル樹脂組成物を連続的に得ることができるため好ましい。

これらの混合は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）と結晶性ポリエステル（B）以外に、触媒や安定剤の存在下でおこなわれても良い。触媒や安定剤は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）や結晶性ポリエステル（B）に、あらかじめ含有していてもよく、熔融混合の際に、添加しても構わない。触媒としては、アルカリ金属、アル

カリ土類金属、あるいはマンガン、亜鉛、スズ、コバルト、チタン、アンチモン、ゲルマニウムなどの金属やそれらを含む有機・無機化合物が例示される。また、安定剤や着色防止剤としては、リン化合物やは、ヒンダードフェノール化合物などが例示される。

- 5 これらの中では、特にリン化合物が好ましい。リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸などの無機リン化合物、トリメチルリン酸やジフェニルリン酸などのリン酸エステル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス（2,4 ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトなどの亜リン酸エステル化合物などがあげられる。このようなリン化合物
- 10 を含有していると、少なくとも色相が良好な樹脂組成物が得られる。

- さらに、これらの混合は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）と結晶性ポリエステル（B）以外に両ポリエステルと反応性を有するカップリング剤を適宜量用いても良い。カップリング剤とは、ポリエステルの末端の水酸基やカルボキシル基と反応性を有する基を2個以上有する化合物である。ポリエステルの末端の水酸基やカルボキシル基と反応性を有する基としては、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、オキサゾリン基、カルボジイミド基が挙げられる。これらを持つ具体的な化合物としては、無水ピロメリット酸、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスオキサゾリンが挙げられる。
- 15
- 20

- 所定の S_{AA} / S_{BB} 値になるような熔融混合（熔融温度、熔融時間、熔融混合の装置などの熔融条件、混合条件など）は、オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）や結晶性ポリエステル（B）の混合比、組成、分子量、触媒や安定剤、カッ
- 25

プリング剤の有無により、適宜選択される。例えば、ラボプラストミ
ル、二軸押出機などの常圧条件で熔融混練を行う装置を用いて、I V
が 0.8 d.l / g のポリエチレンテレフタレートと、I V が 0.8 d
1 / g のグリコール酸・イソフタル酸・エチレングリコール共重合
5 (グリコール酸含有量 70 モル%) からなるオキシカルボン酸共重合
ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸を、90 対 10 の重量比で
混合する場合には、280℃の温度範囲で、5分から15分の間、溶
融混合されるのが好ましい。オキシカルボン酸の共重合比率の高いポ
リエステルを用いる場合、例えばポリグリコール酸を用いる場合には、
10 さらに長時間熔融混合されるのが好ましく、オキシカルボン酸共重合
ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸および／または結晶性ポリ
エステル(B)の分子量がこれより大きい場合には、さらに長時間溶
融混合されるのが好ましく、触媒が存在しないか失活している場合に
は、さらに長時間熔融混合されるのが好ましく、リン酸エステルなど
15 の安定剤が存在している場合にも、さらに長時間熔融混合されるのが
好ましい。また、より強混練な条件下では、より短時間で熔融混合さ
れるのが好ましい。

本発明に定める $S_{A A} / S_{B B}$ 値を有するポリエステル樹脂組成物
をより短い時間で効率的に得る方法としては、(A) および (B) のポ
20 リエステル樹脂をより反応しやすい組成にすることが望ましい。その
方法としては、例えば (B) としてポリエチレンテレフタレートを用
いる場合、(A) としてイソフタル酸基や 2,6-ナフタレンジカルボ
ン酸基などの芳香族ジカルボン酸基を共重合しているオキシカルボン
酸共重合体を選ぶことが好ましい。

25 さらに、熔融混合にて得られたポリエステル樹脂組成物は、さらに、
その融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性気流下にて 20 分～4

00時間の範囲で保持し、固相重合を行ってもよい。固相重合の方法は公知の方法を採用することができ、例えば、不活性ガス雰囲気下にポリエステル樹脂組成物のペレットまたは、フレーク、粉体を80℃～融解ピーク温度以下30℃の温度範囲の下に1～300分保つこと
5 により予備結晶化を行った後、130℃～融解ピーク温度以下10℃の温度範囲で20分～400時間、好ましくは1時間～100時間、さらに好ましくは2時間～50時間保つことにより固相重合を行うことができる。固相重合を行った樹脂組成物は、分子量が大きくなり、機械的強度の向上に寄与するとともに、低分子成分含有量が低減する
10 ため好ましい。

また、本固相重合を行うことによってもエステル交換は進行する。従って、前記した好ましい溶融混合時間よりも短い時間で調整され、 S_{AA} / S_{BB} 値が本発明の範囲から外れる樹脂組成物についても、固相重合を行うことでさらに反応を進行させて S_{AA} / S_{BB} 値を本
15 発明の範囲内に入れ、特性を向上させることが可能である。

上記のように溶融混合、または溶融混合したのち固相重合を行うことで、結晶性ポリエステルの機械強度や耐熱性、透明性を保持しながら、容易にガスバリア性などの特徴を付与することが可能となる。また、同一の組成だがランダム化が進行し過ぎたコポリエステルに比べ、耐
20 熱性が高く色相が良好なポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

(実施例)

以下に本発明を実施例によってより具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

25 本発明における各物性および指標の測定方法は以下のとおりである。

(1) 組成

ポリエステル樹脂の組成は、ポリエステル樹脂をそのままNMRの方法によって含有されるモノマー単位を決定した。

後述する（製造例1）を例として組成の求め方を示す。

5 オキシカルボン酸共重合ポリエステルの組成は、重クロロホルム溶液の270MHzプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定することによって求めた。

各シグナルの帰属は以下の通りであり、

- ・ δ 3.5 – 4.0 ppm (0.67 H、ジエチレングリコールユニットのエーテル酸素隣接メチレン)
- 10 ・ δ 4.1 – 5.1 ppm (13.38 H、グリコール酸ユニットのメチレン、エチレングリコールユニットのメチレンおよびジエチレングリコールユニットのエーテル酸素非隣接メチレン)
- ・ δ 7.4 – 8.8 ppm (4.0 H、イソフタル酸ユニットの環プロトン)

15 モノマー組成はシグナルの積分強度比より次のように算出される。

- ・ $DEG = 0.67 / 4 = 0.17$ ユニット
- ・ $IA = 4.0 / 4 = 1.0$ ユニット
- ・ $EG = IA - DEG = 1.0 - 0.17 = 0.83$ ユニット
- ・ $GA = (13.38 - 4EG - 4DEG) / 2 = (13.38 -$
- 20 $3.33 - 0.67) / 2 = 4.69$ ユニット

従って、 $GA / IA / EG / DEG$

$= 4.69 / 1.0 / 0.83 / 0.17$ ユニット

$= 70.1 / 15.0 / 12.5 / 2.5$ モル%となる。

製造例2、製造例3、製造例5についてもシグナルの帰属は同様で
25 あり、同様に組成を求めた。

また、ポリエステル樹脂組成物の組成は、一部を除き、混合するポ

リエステル樹脂の組成から推定した。

(2) $S_{A A} / S_{B B}$

$S_{A A} / S_{B B}$ は、NMRにおいてオキシカルボン酸単位の両隣接単位がともにオキシカルボン酸単位である結合パターンを示すシグナルと、オキシカルボン酸単位の両隣接単位がともにオキシカルボン酸単位でない結合パターンを示すシグナルとの強度比より求めた。

GA、IA、EGおよびDEGから構成される共重合ポリエステル(A)と、TA、EGおよびDEGから構成される結晶性ポリエステル(B)から得られるポリエステル樹脂組成物の場合には、重クロロホルム/重トリフルオロ酢酸混合溶媒中で測定したポリエステル樹脂組成物の ^{13}C -NMRにおいて、グリコール酸の中心炭素が観測される61—62 ppmの領域に注目する。この領域では、同じグリコール酸炭素のシグナルが隣接する単位によって分裂し、大きく分けて61.27、61.40、61.53、61.72 ppmの四種が観測される。これらはそれぞれ、〈1〉GA—GA—GA、〈2〉EG（およびDEG）—GA—GA、〈3〉GA—GA—IAあるいはGA—GA—TA、〈4〉EG（およびDEG）—GA—IAあるいはEG（およびDEG）—GA—TAに帰属される。 $S_{A A} / S_{B B}$ はシグナル〈1〉とシグナル〈4〉の強度比として求めた。

組成の異なるポリエステル樹脂組成物についても、同様の手法で $S_{A A} / S_{B B}$ が測定される。

(3)還元粘度

ポリエステルおよびポリエステル樹脂組成物の還元粘度IVは、フェノールとテトラクロルエタン混合溶液（重量比1/1）中、25℃で測定した。

(4)融解ピーク温度

ポリエステル樹脂組成物の融解ピーク温度は、示差走査型熱量計 DSC-7 型（パーキンエルマー社製）を用いて測定した。あらかじめよく乾燥させた樹脂組成物から試料をサンプルパンに 10 mg 秤量し、窒素雰囲気中、室温から 280℃まで昇温（昇温速度 320℃/分）して 280℃で 5 分間保持した後、20℃まで急冷（降温速度 320℃/分）して 20℃で 10 分間保持し、次いで 280℃までの昇温（昇温速度 = 10℃/分）過程で測定を行った。付属の解析ソフトで融解ピーク温度を求めた。

(5) ガスバリア性

10 (5-1) 炭酸ガス透過係数

炭酸ガス透過係数は、それぞれの樹脂、樹脂組成物を熔融状態から 0℃以下に急冷することで得られた厚さ 50～100 μm のプレスフィルムについて、ジーエルサイエンス社製 GPM-250 装置を用いて 25℃で測定した。

15 (5-2) $(P_b + P_a \cdot F) / (1 + F)$

密度勾配管（23℃）により各成分の密度を求める。この密度を用いて（A）ポリエステル樹脂の体積分率 ϕ_a を求め、これと測定した炭酸ガス透過係数 P_a 、 P_b より $(P_b + P_a \cdot F) / (1 + F)$ を算出した。

20 製造例 1 において（A1）の密度は 1420 kg/m³、製造例 2 において（A2）は 1407 kg/m³、製造例 3 において（A3）は 1501 kg/m³、製造例 4 において（PGA）は 1590 kg/m³、製造例 5 において（A4）は 1369 kg/m³、（B）PET は 1339 kg/m³ であった。

25 (6) 透明性

ポリエステルの透明性は、樹脂組成物を熔融状態から 0℃以下

に急冷することで得られた厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ のプレスフィルムについて、日本電色社製ヘイズメーターを用いて 23°C で測定した。

(7) 色相

5 フィルムの色相 (b 値) は、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ のプレスフィルムについて、厚さ 2 mm のテフロン (登録商標) シートの上に固定し、ミノルタカメラ社製分光測色計 CM-1000 型を用いて測定した。

(製造例 1)

グリコール酸 376.2 g (4.95 モル)、イソフタル酸 111.0 g (0.70 モル)、エチレングリコール 95.4 g (1.54 モル) を反応槽に仕込み、窒素雰囲気の下、攪拌下に $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ で、生成する水を留去しながら約 13 時間、透明化するまでエステル化反応を行った。

15 得られたポリエステルオリゴマーを攪拌装置、留出管を装備したガラス製反応器に仕込んだ。留出管は真空ポンプと減圧調整器からなる真空装置に接続されており、蒸発物を留去可能な構造となっている。ここにゲルマニウム系触媒 (二酸化ゲルマニウム $6.7\text{ wt}\%$ 含有) を 2.10 g 添加した。まず窒素気流下 200°C で攪拌下約 30 分反応し、その後その系を 4 時間かけて 220°C まで昇温を開始し、反応終了まで 220°C を保った。また、昇温開始と同時に約 1 時間かけて約 0.8 Torr まで減圧にし、その後約 $0.8\sim 0.5\text{ Torr}$ の条件を保った。減圧開始から約 11.5 時間反応を行い、生成するエチレングリコールなどを系外に留去した。この重縮合反応の間、反応物の粘度は時間の経過とともに増大し、ポリエステル樹脂 (A1) を得た。

得られたポリエステル樹脂 (A1) の還元粘度 IV は、 0.829

d 1 / g であった。また、このポリエステル樹脂 (A 1) 中のグリコール酸、イソフタル酸、エチレングリコール、およびジエチレングリコールの各成分単位の組成はそれぞれ 70.1 モル%、15.0 モル%、12.5 モル%、および 2.5 モル% であった。

- 5 このポリエステル樹脂を約 40℃ で約 20 時間減圧下に乾燥後、2 枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの上に所定量をはさみ、200℃ で熔融させ、10 MPa で 1 分間圧縮したのち、20℃ の温度に設定した圧縮成形機で再び 10 MPa で圧縮冷却し、約 70 μm の厚みをもつプレスフィルムを作製した。得られたフィルムを用い、そのガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は 0.74 cm³ · mm / (m² / day · atm) であった。

(製造例 2)

- 実施例 1 と同様に、グリコール酸 250.0 g (3.29 モル)、イソフタル酸 136.5 g (0.82 モル)、エチレングリコール 117.3 g (1.89 モル) を仕込み、所定の方法でエステル化反応を実施した(9 時間)。その後、ゲルマニウム系触媒(二酸化ゲルマニウム 6.7 wt% 含有)を 1.82 g 添加し、所定の方法で 9.5 時間反応を行い、ポリエステル樹脂 (A 2) を得た。

- このポリエステル樹脂 (A 2) 中のグリコール酸、イソフタル酸、エチレングリコール、およびジエチレングリコールの各成分単位の組成はそれぞれ 58.9 モル%、20.5 モル%、16.1 モル%、および 4.4 モル% であった。得られたポリエステル樹脂 (A 2) について、製造例 1 と同様にガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は 1.1 cm³ · mm / (m² / day · atm) であった。

25 (製造例 3)

製造例 1 と同様に、グリコール酸 1490 g (19.6 モル)、イソフ

タル酸 33 g (0.2 モル)、エチレングリコール 16 g (0.26 モル) を仕込み、所定の方法でエステル化反応を実施した (9 時間)。その後、ゲルマニウム系触媒 (二酸化ゲルマニウム 6.7 wt % 含有) を 8.8 g 添加し、所定の方法で 5 時間反応を行った。このポリエステル樹脂 (A3) 中のグリコール酸、イソフタル酸、エチレングリコール、およびジエチレングリコールの各成分単位の組成はそれぞれ 98.0 モル%、1.0 モル%、0.9 モル%、および 0.1 モル%であった。得られたポリエステル樹脂 (A3) について、製造例 1 と同様にガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ であった。

(製造例 4)

グリコライド (ベーリンガー・インゲルハイム社製) 120 g とラウリルアルコール 72 mg を溶解したクロロホルム溶液、塩化スズ 36 mg を溶解したクロロホルム溶液とを攪拌装置、留出管を装備したガラス製反応器に仕込み、十分に窒素ガス置換を行った後、常圧、180℃で攪拌し加熱を行った。約 1 時間で系内は固化したので、攪拌を停止し、次いで 1 時間そのまま加熱を続けた。その後、250℃に加熱し、固体を溶解させ、ポリグリコール酸 (PGA) を得た。得られたポリグリコール酸 (PGA) について、製造例 1 と同様にガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ であった。

(製造例 5)

製造例 1 と同様に、グリコール酸 152 g (2 モル)、イソフタル酸 166 g (1 モル)、エチレングリコール 279 g (4.5 モル) を仕込み、所定の方法でエステル化反応を実施した (12 時間)。その後、ゲルマニウム系触媒 (二酸化ゲルマニウム 6.7 wt % を含有) を

1. 5 g 添加し、所定の方法で8時間反応を行った。このポリエステル樹脂 (A 4) 中のグリコール酸、イソフタル酸、エチレングリコール、およびジエチレングリコールの各成分単位の組成はそれぞれ 19.7 モル%、40.2 モル%、33.9 モル%、および 6.2 モル%であった。得られたポリエステル樹脂 (A 4) について、製造例 1 と同様にガスバリア性を測定した結果、炭酸ガス透過係数は $2.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ であった。

(実施例 1)

- 10 真空乾燥機で十分に乾燥した市販のポリエチレンテレフタレート ($T_m = 252^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.82 \text{ dl/g}$) 90 重量部と、製造例 1 のポリエステル樹脂 (A 1) 10 重量部とを $30 \sim 20 \text{ mm}$ ϕ テーパー型二軸押出機 (ハーケ社製) にて、シリンダ温度 280°C の条件で混合し、透明な状態を保つようにフィード量を調整してポリエステル樹脂組成物を得た。得られたポリエステル樹脂組成物について、融解
- 15 ピーク温度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

得られたポリエステル樹脂組成物について、重クロロホルム/重トリフルオロ酢酸混合溶媒中で測定した ^{13}C -NMR において、 61.27 ppm のシグナルを GA-GA-GA のシグナルとし、 61.72 ppm のシグナルを EG (および DEG) -GA-IA と EG (および DEG) -GA-TA のシグナルとしてその強度比から S_{AA} / S_{BB} を求めた。

20

このポリエステル樹脂組成物を約 70°C で約 20 時間減圧下に乾燥後、2 枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの間に所定量をはさみ、 280°C で溶融させ、 10 MPa で 1 分間圧縮したのち、 0°C の

25 温度に設定した圧縮成形機で再び 10 MPa で圧縮冷却し、厚み約 7

0 μm のプレスフィルムを作製し 炭酸ガスバリア性を測定した。また、平均厚み 200 μm のプレスフィルムを作成し、ヘイズおよび、色相 (b 値) を測定した。結果を表 1 に示す。

(実施例 2)

- 5 実施例 1 と同様に、ポリエチレンテレフタレート 90 重量部と製造例 2 のポリエステル (A 2) 10 重量部を混合し、樹脂組成物を得た。実施例 1 と同様に成形・評価を行った。結果を表 1 に示す。

(実施例 3)

- 10 真空乾燥機で十分に乾燥した市販のポリエチレンテレフタレート 90 重量部と、製造例 1 のポリエステル樹脂 (A 1) 10 重量部とを、ラボプラストミル (東洋精機社製) にて 280 $^{\circ}\text{C}$ 、100 r p m の条件で 18 分間熔融混合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。実施例 1 と同様に成形評価を行った。結果を表 1 に示す。

(実施例 4)

- 15 実施例 3 と同様に、ポリエチレンテレフタレート 95 重量部と製造例 4 のポリグリコール酸 (T_g : 43 $^{\circ}\text{C}$ 、 T_m : 223 $^{\circ}\text{C}$ 、PMMA 換算数平均分子量: 10 万 (ヘキサフルオロ-2-プロパノール溶媒)) 5 重量部を混合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。実施例 1 と同様に成形・評価を行った。結果を表 1 に示す。

20 (実施例 5)

- 真空乾燥機で十分に乾燥した市販のポリエチレンテレフタレート 93 重量部と、製造例 3 のポリエステル樹脂 (A 3) 7 重量部とを、ラボプラストミルにて 280 $^{\circ}\text{C}$ 、100 r p m の条件で 10 分間熔融混合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。次いで、実施例 1 と同様に成形評価を行った。結果を表 1 に示す。
- 25

(実施例 6)

真空乾燥機で十分に乾燥した市販のポリエチレンテレフタレート 90 重量部と、製造例 3 のポリエステル樹脂 (A 3) 10 重量部とを、ラボプラストミルにて 280℃、100 r p m の条件で 18 分間熔融混合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。次いで、実施例 1 と同様に
5 成形評価を行った。結果を表 1 に示す。

(実施例 7)

真空乾燥機で十分に乾燥した市販のポリエチレンテレフタレート 70 重量部と、製造例 3 のポリエステル樹脂 (A 3) 30 重量部とを、定量フィーダー付 30 m m ϕ 二軸押出機 (プラスチック工業研究所社
10 製) にてシリンダ温度 280℃、スクリュウ回転数 300 r p m、押出量 30 g / 分の条件で熔融混合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。次いで、実施例 1 と同様に成形評価を行った。結果を表 1 に示す。

(実施例 8)

実施例 7 で得たポリエステル樹脂組成物を真空乾燥機で十分に乾燥
15 したのち、150℃で 2 時間、窒素気流下のオーブンで保持して予備結晶化を行った後に、窒素気流下 200℃で 48 時間保持して固相重合反応を行い、ポリエステル樹脂組成物を得た。固相重合における重量減少量は 6 w t % であり、NMR により組成を求めると、グリコール酸含有量は 23.7 w t % (34.1 モル%) であった。このポリ
20 エステル樹脂組成物について実施例 1 と同様に成形評価を行った。結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

実施例 3 と同様に、ポリエチレンテレフタレート 90 重量部と製造
25 例 4 のポリグリコール酸 10 重量部を混合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。実施例 1 と同様に成形・評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 4 に比べ S_{AA} / S_{BB} の値が高く、ヘイズ値が高い。

(比較例 2)

グリコール酸エチル 16.7 g、テレフタル酸ジメチル 93.2 g、エチレングリコール 59.6 g、酢酸マンガン 4 水和物 0.08 g を、攪拌装置、留出管を装備した反応器に仕込んだ。

反応器を十分に窒素置換を行った後、常圧窒素雰囲気下にて、160℃から220℃まで6時間かけて攪拌しながら昇温し、メタノールを留去しながらエステ 0.12 g をエチレングリコール 1.58 g に溶解させた状態で添加し、十分に窒素置換した後、常圧窒素気流下 220℃で20分攪拌した。引き続き260℃まで80分かけ昇温させたのち、260℃で30分間保持し、その後、真空ポンプを作動させ、1時間かけ1 Torr まで減圧、280℃までの昇温を行い、1 Torr の減圧条件にて4時間攪拌を続け重縮合を行った。以上のような重縮合反応後、系内に窒素ガスを導入して、常圧に戻し、反応容器からポリエステル樹脂を取り出した。得られたポリエステル樹脂は褐色に着色していた。得られたポリエステルについて実施例 1 と同様の方法で評価を行った。結果を表 1 に示す。

このポリエステル樹脂は、NMRにより組成を求めると、グリコール酸単位を4.6 wt % (7.5 モル%) 含んでおり、実施例 4 に近い組成のポリエステル樹脂であるが、 S_{AA} / S_{BB} 値が0でありブロック性が低く、実施例 4 に比べて融解ピーク温度が低く耐熱性が劣る。また、直接重合で製造しており、長時間の熱履歴を受けたため色相が悪い。

(比較例 3)

真空乾燥機で十分に乾燥した市販のポリエチレンテレフタレート 90 重量部と、製造例 5 のポリエステル樹脂 (A 4) 10 重量部とを、

ラボプラストミル（東洋精機社製）にて280℃、100rpmの条件で10分間熔融混合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。実施例1と同様に成形評価を行った。結果を表1に示す。ポリエステル樹脂（A4）中のグリコール酸含有量が低いため、実施例1、実施例2、実施例3や実施例6と同量のオキシカルボン酸共重合ポリエステルをポリエチレンテレフタレートに添加したのにも関わらず、ポリエステル樹脂組成物のガスバリア性は低い。

（比較例4）

市販のポリエチレンテレフタレートについて実施例1と同様に成形評価を行った。結果を表1に示す。

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
グリコール酸単位含有量[wt%]	5.8	4.5	5.8	5.0	6.8	9.7	29.0	23.7	10.0	4.6	1.3	0
グリコール酸単位含有量[mol%]	9.3	7.3	9.3	8.1	10.8	15.1	40.5	34.1	15.6	7.5	2.1	0
A成分組成 重量分率	A1	A2	A1	PGA	A3	A3	A3	A3	PGA	-	A4	-
	10	10	10	5	7	10	30	(30)	10	-	10	-
B成分組成 重量分率	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	-	PET	PET
	90	90	90	95	93	90	70	(70)	90	-	90	100
処理条件	押出機	押出機	プラスチック	プラスチック	プラスチック	プラスチック	押出機	押出機+ 固相重合	プラスチック	重合	プラスチック	-
還元粘度 IV [dl/g]	0.698	0.778	0.643	0.623	0.693	0.601	0.467	0.923	0.573	0.522	0.745	0.82
¹³ C-NMR	29	27	29	46	64	54	72	60	72	0	1	-
シグナル強度比	25	22	20	22	14	17	11	16	10	3	9	-
[%]	24	27	27	23	17	21	13	17	16	2	11	-
EG-GA-PA (S4: S _{BB})	22	24	23	8	5	8	4	7	2	95	79	-
S _{AA} /S _{BB} [a.u.]	1.3	1.1	1.2	5.8	13	6.8	18	8.6	36	0	0.01	-
融解ピーク温度 T _m [°C]	243.2	243.5	234.8	240.6	241.8	236.7	211	220	240.6	228.9	241.2	252
CO ₂ 透過係数 [cc·mm/m ² ·day·atm]	15.1	15.3	15.5	18.9	15.3	13.4	5.5	6.2	13.2	18.5	20.6	26
(Pb+Pa·F)/(1+F)	22.6	22.7	22.6	24.4	23.6	22.7	16.5	16.5	22.8	-	23	-
透明性 Haze[%]	0.9	0.4	1.7	2.7	5.8	4.1	12.5	3.5	58.9	1	1.1	0.5
色相 b値	-1.05	-3.68	-1.23	-3.17	-3.7	-3.45	1.85	4.23	-0.16	17.43	-1.64	-4.85

(表中の記号の説明)

S 1 (S_{AA}): GA—GA—GA

S 2 : EG (および DEG) —GA—GA

S 3 : GA—GA—PA

5 S 4 (S_{BB}): EG (および DEG) —GA—PA [PAはフタル酸系ユニット (IA+TA) である]

産業上の利用可能性

本発明は、ポリマー内に含まれるオキシカルボン酸量が特定のモル%範囲にあり、かつオキシカルボン酸同士が連続した単位と孤立したオキシカルボン酸単位のモル比率 S_{AA} / S_{BB} が、特定の範囲にあるポリエステル樹脂組成物である。このような特定の範囲にある S_{AA} / S_{BB} 値を有することで、ガスバリア性が良好で、機械物性、耐熱性、透明性、色相のバランスに優れた樹脂組成物を供することが可能である。本樹脂組成物は、ガスバリア性を必要とするフィルムやブロー容器などの食品用包装材料、電子部品などの包装材料などに好適に用いることができる。

本ポリエステル樹脂組成物は、好ましくはオキシカルボン酸を共重ならないし単独重合したポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂とから得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. オキシカルボン酸を単位として含む共重合ポリエステルであって、
その全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキ
シカルボン酸単位が2～75モル%含まれ、かつ含有される全オ
キシカルボン酸単位のうち、その両隣接単位が共にオキシカルボ
ン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率を S_{AA} とし、
その両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカルボ
ン酸単位のモル比率を S_{BB} とするとき、

$$0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 30$$

であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

2. (A) オキシカルボン酸を含む共重合ポリエステルまたはポリオキ
シカルボン酸 1～50重量部

(B) 結晶性ポリエステル（但し（A）とは同一ではない）
9～50重量部

を熔融混合して得られる共重合ポリエステルであって、含有され
る全オキシカルボン酸単位に対して、両隣接単位が共にオキシカ
ルボン酸単位であるオキシカルボン酸単位のモル比率を S_{AA} 、
両隣接単位が共にオキシカルボン酸単位でないオキシカルボン酸
単位のモル比率を S_{BB} とするとき、

$$0.03 < S_{AA} / S_{BB} < 30$$

であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル樹脂組成
物。

3. オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン

酸（A）の全構成単位を100モル%とするとき、炭素数5以下のオキシカルボン酸単位が45～100モル%含まれ、かつ炭素数5以下のオキシカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位と炭素数4以下のジオール単位が合計で95モル%以上含有されることを特徴とする請求項2に記載のポリエステル樹脂組成物。

4. オキシカルボン酸共重合ポリエステルまたはポリオキシカルボン酸（A）を構成する各単位が、オキシカルボン酸単位はグリコール酸であり、ジオール単位はエチレングリコールであり、芳香族ジカルボン酸単位はイソフタル酸、テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種のジカルボン酸であることを特徴とする、請求項3に記載のポリエステル樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/00, C08G63/91

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 939094 A2 (MITSUI CHEMICALS, INC.), 01 September, 1999 (01.09.99), Page 2, lines 5 to 7; page 15, line 47 to page 16, line 12 & JP 11-310629 A Column 1, line 2 to column 2, line 15; column 2, lines 39 to 42 & US 2002-10285 A1	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2004 (09.02.04)

Date of mailing of the international search report
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/00、C08G 63/91

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 63/00- 63/91、C08L 67/00- 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 939094 A2 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 1999. 09. 01、第2頁第5-7行、第15頁第4-7行-第 16頁第12行 & JP 11-310629 A、第1欄第2行-第2欄第15 行、第2欄第39-42行 & US 2002-10285 A1	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 02. 2004

国際調査報告の発送日

2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456